

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-353700

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/316  
C23C 16/40  
H01L 21/31  
H01L 27/108  
H01L 21/8242

(21)Application number : 11-166205

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 14.06.1999

(72)Inventor : KAWAHARA TAKAAKI  
YAMAMUKAI MIKIO  
HORIKAWA TAKESHI  
TARUYA MASAYOSHI  
SATO TAKEHIKO  
MATSUNO SHIGERU

## (54) METHOD OF FORMING HIGH DIELECTRIC COEFFICIENT THIN FILM AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce adhesive probability of molecules to a substrate and assure satisfactory coverage by forming a thin film on a substrate with the CVD reaction with a gas from the raw material solution, where a Ti raw material which includes  $\text{Ti}(\text{t-BuO})_2(\text{DPM})_2$ , a prescribed Sr raw material and a Ba raw material are dissolved into an organic solvent.

SOLUTION: A Ba raw material, including the dipivaloylmethanate based organic barium compound, a Sr raw material including the dipivaloylmethanate based organic strontium compound and a Ti raw material including bis(t-butoxy) bis(dipivaloylmethanate)titanium [ $\text{Ti}(\text{t-BuO})_2(\text{DPM})_2$ ] are dissolved into an organic solvent to obtain raw material solution. Using the raw material gas of this raw material solution, a (Ba, Sr) $\text{TiO}_3$  thin film is evaporated on the substrate through the CVD reaction. Moreover, when the  $\beta$ -diketone complex of Ti is further mixed as the Ti raw material, film formation speed can be raised, and the amount of raw material used can be reduced to realize cost reduction.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-353700

(P2000-353700A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\* (参考)

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

X 4 K 0 3 0

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 16/40

5 F 0 4 5

H 0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/31

B 5 F 0 5 8

27/108

27/10

6 5 1

5 F 0 8 3

21/8242

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-166205

(22) 出願日

平成11年6月14日 (1999. 6. 14)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 川原 孝昭

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72) 発明者 山向 幹雄

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外3名)

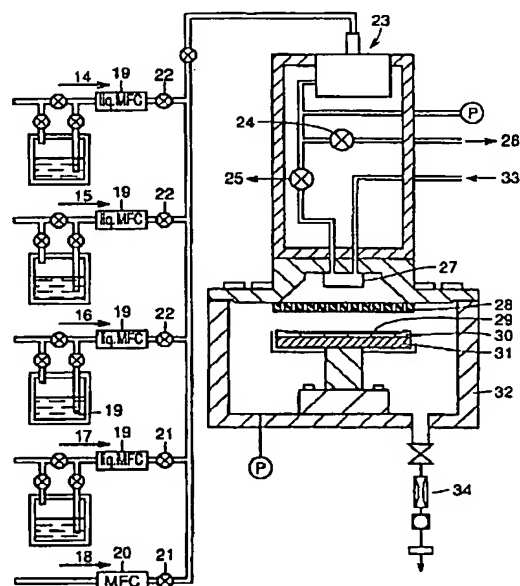
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高誘電率薄膜の形成方法および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好なカパレッジを有する (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> 高誘電率薄膜の形成方法を提供することを主要な目的とする。

【解決手段】 Ba原料とSr原料とビス (ターボトキシ) ビス (ジピバロイルメタネート) チタニウムを含む Ti原料を有機溶剤に溶解し、溶液原料を形成する。上記溶液原料をガス化させ、原料ガスを形成する。この原料ガスを用いて、CVD反応により、基板上に (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> 薄膜を蒸着させる。



14 : Ba(DPM)<sub>2</sub>/THF  
15 : Sr(DPM)<sub>2</sub>/THF  
16 : Ti(t-BuO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>/THF

23 : 酸化器  
29 : 基板  
32 : 反応室

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジビバロイルメタネート系有機バリウム化合物（Ba（DPM）<sub>2</sub>）を含むBa原料と、ジビバロイルメタネート系有機ストロンチウム化合物（Sr（DPM）<sub>2</sub>）を含むSr原料と、ビス（*t*-ブトキシ）ビス（ジビバロイルメタネート）チタニウム（Ti（*t*-BuO）<sub>2</sub>（DPM）<sub>2</sub>）を含むTi原料とを有機溶剤に溶解し、溶液原料を形成する工程と、前記溶液原料をガス化させ、原料ガスを形成する工程と、

前記原料ガスを用いて、CVD反応により、基板上に（Ba，Sr）TiO<sub>3</sub>薄膜を蒸着させる工程と、を備えた高誘電率薄膜の形成方法。

【請求項2】 前記Ti原料は、前記ビス（*t*-ブトキシ）ビス（ジビバロイルメタネート）チタニウムに、他の、Tiのβ-ジケトン錯体を混合したものである、請求項1に記載の高誘電率薄膜の形成方法。

【請求項3】 前記他の、Tiβ-ジケトン錯体は、前記Ti（*t*-BuO）<sub>2</sub>（DPM）<sub>2</sub>から誘導されるTi（OH）（*t*-BuO）（DPM）<sub>2</sub>である、請求項2に記載の高誘電率薄膜の形成方法。

【請求項4】 前記他の、Tiのβ-ジケトン錯体は、オキソビス（ジビバロイルメタネート）チタニウム（TiO（DPM）<sub>2</sub>）である、請求項2に記載の高誘電率薄膜の形成方法。

【請求項5】 前記他の、Tiのβ-ジケトン錯体は、ビス（イソプロポキシ）ビス（ジビバロイルメタネート）チタニウム（Ti（O-*i*Pr）<sub>2</sub>（DPM）<sub>2</sub>）である、請求項2に記載の高誘電率薄膜の形成方法。

【請求項6】 ジビバロイルメタネート系有機バリウム化合物を含むBa原料と、ジビバロイルメタネート系有機ストロンチウム化合物を含むSr原料と、およびジビバロイルメタネート系有機チタニウム化合物を含むTi原料とをテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、溶液原料を形成する工程と、前記溶液原料中に酸化防止剤を添加する工程と、前記溶液原料をガス化させ、原料ガスを形成する工程と、

前記原料ガスを用いて、CVD反応により、基板上に（Ba，Sr）TiO<sub>3</sub>を蒸着させる工程と、を備えた高誘電率薄膜の形成方法。

【請求項7】 前記酸化防止剤として、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）を用いる、請求項6に記載の高誘電率薄膜の形成方法。

【請求項8】 前記酸化防止剤として、フェノールを用いる、請求項6に記載の高誘電率薄膜の形成方法。

【請求項9】 ジビバロイルメタネート系有機バリウム化合物を含むBa原料と、ジビバロイルメタネート系有機ストロンチウム化合物を含むSr原料と、およびジビバロイルメタネート系有機チタニウム化合物を含むTi

原料とをテトラヒドロフランに溶解し、溶液原料を形成する工程と、

前記溶液原料中の水分の含有量を減少させる工程と、前記溶液原料をガス化させ、原料ガスを形成する工程と、

前記原料ガスを用いて、CVD反応により、基板上に（Ba，Sr）TiO<sub>3</sub>薄膜を蒸着させる工程と、を備えた高誘電率薄膜の形成方法。

【請求項10】 前記溶液原料中の水分の含有率を100ppm以下に行なう、請求項9に記載の高誘電率薄膜の形成方法。

【請求項11】 半導体基板の上に第1の電極層を形成する工程と、

前記第1の電極層の上に誘電体層を形成する工程と、前記誘電体層を介在させて前記第1の電極層の上に第2の電極層を形成する工程とを備え、

前記誘電体層を形成する工程は、ジビバロイルメタネート系有機バリウム化合物からなるBa原料と、ジビバロイルメタネート系有機ストロンチウム化合物からなるSr原料と、およびビス（*t*-ブトキシ）ビス（ジビバロイルメタネート）チタニウム（Ti（*t*-BuO）<sub>2</sub>（DPM）<sub>2</sub>）からなるTi原料とを有機溶剤に溶解し、溶液原料を形成する工程と、

前記溶液原料をガス化させ、原料ガスを形成する工程と、

前記原料ガスを用いて、CVD反応により、半導体基板上に、（Ba，Sr）TiO<sub>3</sub>薄膜を蒸着させる工程と、を含む半導体装置の製造方法。

【請求項12】 前記Ti原料は、前記ビス（*t*-ブトキシ）ビス（ジビバロイルメタネート）チタニウムに、他の、Tiのβ-ジケトン錯体を混合したものである、請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項13】 前記他のTiのβ-ジケトン錯体は、前記Ti（*t*-BuO）<sub>2</sub>（DPM）<sub>2</sub>から誘導されるTi（OH）（*t*-BuO）（DPM）<sub>2</sub>である、請求項12に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項14】 前記他の、Tiのβ-ジケトン錯体は、オキソビス（ジビバロイルメタネート）チタニウムである、請求項12に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記他の、Tiのβ-ジケトン錯体は、ビス（イソプロポキシ）ビス（ジビバロイルメタネート）チタニウムである、請求項12に記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、一般に高誘電率薄膜の形成方法に関するものであり、より特定的には、半導体メモリなどに使用する高誘電率薄膜の形成方法に関するものである。この発明は、また、そのような高誘電率薄膜を有する半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体メモリやデバイスの集積化が急速に進んでいる。たとえば、ダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)では、3年間にビット数が4倍になるという急激なペースで、集積化が進んでいる。これは、デバイスの高集積化、低消費電力化、低コスト化等を目的としている。しかし、いかに集積度が向上しても、DRAMの構成要素であるキャパシタは、一定の容量を持たねばならない。このため、キャパシタ材料の膜厚を薄くする必要があり、これまで用いられていた $\text{SiO}_2$ では、薄膜化の限界が生じてきた。そこで、材料を変更して、誘電率を上げることができれば、薄膜化と同様に容量を十分に確保することができるため、高誘電率材料をメモリデバイス用として利用する研究が、盛んに行われている。

【0003】このようなキャパシタ用材料に要求される性能としては、上述のように高誘電率を有する薄膜であることおよびリーク電流が小さいことが、最も重要である。すなわち、高誘電率材料を用いる限りにおいては、できる限り薄い膜で、かつリーク電流を最小にする必要がある。大まかな開発目標としては、一般的に、膜厚は $\text{SiO}_2$ 換算膜厚で0.5nm以下で、1V印加時のリーク電流密度は、 $2 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ 以下である。また、段差のあるDRAMのキャパシタ用電極上に薄膜として形成するためには、複雑な形状を有する物体への付き回り性が良好なCVD法による成膜が行なえることが要求される。しかし、CVD用原料として、安定で良好な気化特性を有するものが存在しないということが大きな問題となっていた。これは、主としてCVD用原料として多用されている $\beta$ -ジケトン系のジピバロイルメタン(以下、DPMと略する)化合物の、加熱による気化特性が良好でないことによるものである。

【0004】このような状況下において、本発明者らは、従来の固体原料をテトラヒドロフラン(以下、THFと略する)という有機溶媒に溶解して溶液化することによって、気化性が飛躍的に向上することを見出し、これをCVD原料に用いることを提案した(特開平-299365号公報)。しかし、この原料を、 $\text{SiO}_2$ 膜形成用の、従来から用いられている液体原料用CVD装置を用いて誘電体膜を形成しても、必ずしも良好な結果が得られないことがわかった。そこで、本発明者らは、また、液体原料を十分に気化させて、反応室に安定に供給できる液体原料用CVD装置を提案した(特開平6-310444号公報、特開平7-94426号公報)。しかし、この溶液気化CVD装置を用いて誘電体膜を作製しても、必ずしも安定に良好な膜質(電気特性を含む)を有するものが得られるわけではないことがわかった。

【0005】図5は、特開平9-219497号公報に開示された、高誘電率薄膜形成用CVD装置の概念図である。

【0006】図5を参照して、固体 $\text{Ba(DPM)}_2$ を溶媒THFに溶かした溶液(以下、 $\text{Ba(DPM)}_2/\text{THF}$ と略する)14、 $\text{Sr(DPM)}_2/\text{THF}$ 15、 $\text{Ti(t-BuO)}_2(\text{DPM)}_2/\text{THF}$ 16は、それぞれ、液体流量コントローラ19とエアバルブ22を通して、気化器23に送られる。THF17は、液体流量コントローラ19とエアバルブ21を通して気化器23に送られる。 $\text{N}_2$ キャリアガス18は、気体流量コントローラ20とエアバルブ21を通して気化器23に送られる。気化器23は、反応室32の上方に設けられている。反応室32内には、ヒータ31を備えたサセプタ30が設けられている。サセプタ30の上に基板29が載せられている。反応室32の上壁にはガスノズル28が設けられている。気化器23に送られた原料ガスは、 $\text{O}_2$ ガス33とミキサ27内で混合され、ガスノズル28を通して、反応室32内に供給される。参照符号26はベントを表わしており、24はベント側エアバルブ、25は反応室側エアバルブを表わしている。反応室32の底部には、圧力コントローラ34が設けられている。

【0007】次に、従来の高誘電率薄膜形成用CVD装置を用いて、高誘電率薄膜を製造する方法について説明する。

【0008】図5を参照して、 $\text{Ba(DPM)}_2/\text{THF}$ 14、 $\text{Sr(DPM)}_2/\text{THF}$ 15、 $\text{Ti(t-BuO)}_2(\text{DPM)}_2/\text{THF}$ 16、THF17、 $\text{N}_2$ キャリアガス18の気液混合体を、気化器23からベント26へと流し、これら気液混合体の流れを作る。反応室32に、 $\text{O}_2$ ガス33を供給し、圧力コントローラ34を調整することにより、反応室32を所望の圧力に設定する(たとえば、5 Torr)。ベント側エアバルブ24を閉じると同時に反応室側エアバルブ25を開き、気液混合体を反応室32へと供給し、基板29上へ、化学量論組成(Stoichiometric)  $(\text{Ba, Sr})\text{TiO}_3$ の膜(以下、BST薄膜と略する)を形成する。

【0009】図6は、このようにして得られた半導体装置の断面図である。図6を参照して、シリコン基板2中に、ポリ- $\text{Si}$ プラグ4が設けられている。ポリ- $\text{Si}$ プラグ4上にバリアメタル3が形成されている。バリアメタル3の上に $\text{Ru}$ ストレージノード1が形成されている。 $\text{Ru}$ ストレージノード1を被覆するように、 $\text{TiO(DPM)}_2$ により形成されたBST薄膜35が形成されている。 $\text{Ru}$ ストレージノード1の側壁部分に形成されたBST薄膜35の厚み6を $d_{\text{max}}$ 、7を $d_{\text{min}}$ とし、隣り合う $\text{Ru}$ ストレージノード1、1の間隔8を $W$ ( $\sim 0.13 \mu\text{m}$ )とし、 $\text{Ru}$ ストレージノード1の高さ9を $D$ ( $\sim 0.36 \mu\text{m}$ 以下)とすると、アスペクト比 $D/W$ (3以上)において、カバレッジ $d_{\text{min}}/d_{\text{max}}$ は $\sim 50\%$ となる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】高誘電率薄膜の従来の製造方法は、以上のようにして行われていた。

【0011】しかしながら、4GビットクラスのDRAM等においては、図6に示すような段差構造を有する半導体装置では、アスペクト比D/Wが3以上となり、このような段差の上においても、コンフォーマルなカバレッジ形状（少なくとも80%以上）が保たれなければならない。しかしながら、Ti原料として、TiO(DPM)<sub>2</sub>を用いた場合アスペクト比D/Wが3以上において、カバレッジが50%程度以下となり、良好なカバレッジが得られなかった。その結果、BST薄膜上に、上電極（セルプレート）を形成することが困難になるという問題点があった。

【0012】この発明は、上記のような問題点を解決するためになされたもので、良好なカバレッジが得られる、高誘電率薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0013】この発明の他の目的は、薄膜化と同様に十分な容量を確保することができるように改良された高誘電率薄膜の形成方法を提供することにある。

【0014】この発明の他の目的は、使用する原料量を減少させ、コスト削減を行なうことができるように改良された高誘電率薄膜の形成方法を提供することにある。

【0015】この発明の他の目的は、高誘電率薄膜の成膜の格段の長期安定化が図れることができるように改良された、高誘電率薄膜の形成方法を提供することにある。

【0016】この発明のさらに他の目的は、コンフォーマルなカバレッジ形状を有する高誘電率BST薄膜を備えた半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る高誘電率薄膜の形成方法においては、まず、ジビバロイルメタネート系有機バリウム化合物を含むBa原料と、ジビバロイルメタネート系有機ストロンチウム化合物を含むSr原料と、ビス(ターブトキシ)ビス(ジビバロイルメタネート)チタニウム(Ti(t-BuO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>)を含むTi原料とを有機溶剤に溶解し、溶液原料を形成する。上記溶液原料をガス化させ、原料ガスを形成する。上記原料ガスをを用いて、CVD反応により、基板上に(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>薄膜を蒸着させる。

【0018】この発明によれば、Ti(t-BuO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>を含むTi原料を用いるので、従来のTiO(DPM)<sub>2</sub>を用いた場合に比べ、分子の基板への付着確率が小さくなり、かつ良好なカバレッジが得られる。

【0019】請求項2に係る高誘電率薄膜の形成方法においては、上記Ti原料として、上記ビス(ターブトキシ)ビス(ジビバロイルメタネート)チタニウムに、他の、Tiのβ-ジケトン錯体を混合する。

【0020】この発明によれば、他の、Tiのβ-ジケトン錯体を混合するので、成膜速度を上昇させ、かつ使用する原料量を減少させ、コスト削減を図ることができる。

【0021】請求項3に係る発明においては、上記他の、Tiのβ-ジケトン錯体は、上記Ti(t-BuO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>から誘導されるTi(OH)(t-BuO)(DPM)<sub>2</sub>である。

【0022】この発明によれば、Ti(OH)(t-BuO)(DPM)<sub>2</sub>を混合するので、これの割合を増加させれば、成膜速度の上昇を期待でき、かつ使用する原料量を減少させることができる。

【0023】請求項4に係る発明においては、上記他の、Tiのβ-ジケトン錯体は、オキソビス(ジビバロイルメタネート)チタニウムである。

【0024】オキソビス(ジビバロイルメタネート)チタニウムを用いても、成膜速度の上昇を期待でき、使用する原料量を減少させることができる。

【0025】請求項5に係る高誘電率薄膜の形成方法においては、上記他の、Tiのβ-ジケトン錯体は、ビス(イソプロポキシ)ビス(ジビバロイルメタネート)チタニウムである。

【0026】この発明によれば、ビス(イソプロポキシ)ビス(ジビバロイルメタネート)チタニウムの加える割合を増加させれば、成膜速度の上昇を期待でき、また、使用する原料量を減少させることができる。

【0027】請求項6に係る高誘電率薄膜の形成方法においては、まず、ジビバロイルメタネート系有機バリウム化合物を含むBa原料と、ジビバロイルメタネート系有機ストロンチウム化合物を含むSr原料と、およびジビバロイルメタネート系有機チタニウム化合物を含むTi原料とをテトラヒドロフランに溶解し、溶液原料を形成する。上記溶液原料中に酸化防止剤を添加する。上記溶液原料をガス化させ、原料ガスを形成する。上記原料ガスをを用いて、CVD反応により、基板上に(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>薄膜を蒸着させる。

【0028】この発明によれば、酸化防止剤を溶液原料に添加するので、溶媒THFの酸化が抑制され、ひいては、高誘電率薄膜の成膜の格段の長期安定化が図れる。

【0029】請求項7に係る高誘電率薄膜の形成方法においては、酸化防止剤として、ブチルヒドロキシトルエンを用いる。ブチルヒドロキシトルエンを用いることで、溶媒THFの酸化が抑制される。

【0030】請求項8に係る高誘電率薄膜の形成方法においては、上記酸化防止剤として、フェノールを用いる。溶液原料にフェノールを添加すれば、溶媒THFの酸化が抑制される。

【0031】請求項9に係る高誘電率薄膜の形成方法においては、ジビバロイルメタネート系有機バリウム化合物を含むBa原料と、ジビバロイルメタネート系有機ス

トロンチウム化合物を含む Sr 原料と、およびジピバロイルメタネート系有機チタニウム化合物を含む Ti 原料とをテトラヒドロフランに溶解し、溶液原料を形成する。上記溶液原料中の水分の含有量を減少させる。上記溶液原料をガス化させる原料ガスを形成する。上記原料ガスを用いて、CVD 反応により、基板上に (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> 薄膜を蒸着させる。

【0032】この発明によれば、含有水分量を抑制した溶液原料を用いることにより、気化器圧力を長期安定化させ、ひいては、高誘電率薄膜の成膜の各段の長期安定化が図れる。

【0033】請求項 10 に係る高誘電率薄膜の形成方法においては、上記溶液原料中の水分の含有率を 100 ppm 以下に行なう。

【0034】この発明によれば、含有水分量を 100 ppm 以下にした溶液原料を用いるので、気化器圧力が長期安定化し、高誘電率薄膜の成膜の格段の長期安定化が図られる。

【0035】請求項 11 に係る半導体装置の製造方法においては、半導体基板の上に第 1 の電極層を形成する。上記第 1 の電極層の上に誘電体層を形成する。上記誘電体層を介在させて上記第 1 の電極層の上に第 2 の電極層を形成する。上記誘電体層を形成する工程においては、まず、ジピバロイルメタネート系有機バリウム化合物からなる Ba 原料と、ジピバロイルメタネート系有機ストロンチウム化合物からなる Sr 原料と、およびビス (t-ブトキシ) ビス (ジピバロイルメタネート) チタニウム (Ti (t-BuO)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub>) からなる Ti 原料とを有機溶剤に溶解し、溶液原料を形成する。上記溶液原料をガス化させ、原料ガスを形成する。上記原料ガスを用いて、CVD 反応により、半導体基板上に (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> 薄膜を蒸着させる。

【0036】この発明によれば、Ti (t-BuO)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub> を用いるので、基板への付着確率が小さく、良好なカバレッジを有する高誘電率薄膜を備えた半導体装置が得られる。

【0037】請求項 12 に係る半導体装置の製造方法においては、上記 Ti 原料は、上記ビス (t-ブトキシ) ビス (ジピバロイルメタネート) チタニウムに、他の、Ti の β-ジケトン錯体を混合したものである。

【0038】この発明によれば、他の、Ti の β-ジケトン錯体の混合割合を増加させることにより、成膜速度の上昇を図り、使用する原料量の減少を図ることができる。

【0039】請求項 13 に係る半導体装置の製造方法においては、上記 Ti の β-ジケトン錯体は、上記 Ti (t-BuO)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub> から誘導される Ti (OH) (t-BuO) (DPM)<sub>2</sub> である。

【0040】このような β-ジケトン錯体を混合することにより、成膜速度の上昇を図り、使用する原料量を減

少させ、ひいてはコスト削減を期待できる。

【0041】請求項 14 に係る半導体装置の製造方法においては、上記他の、Ti の β-ジケトン錯体は、オキソビス (ジピバロイルメタネート) チタニウムである。

【0042】このような Ti の β-ジケトン錯体を用いても、成膜速度の上昇を期待でき、かつ使用する原料量を減少させ、ひいてはコスト削減を期待できる。

【0043】請求項 15 に係る半導体装置の製造方法においては、上記他の、Ti の β-ジケトン錯体は、ビス (イソプロポキシ) ビス (ジピバロイルメタネート) チタニウムである。このような、Ti の β-ジケトン錯体を用いても、成膜速度の上昇を期待でき、使用する原料量を減少させ、ひいてはコスト削減を期待できる。

【0044】

【発明の実施の形態】本発明に係る、CVD による高誘電率薄膜形成方法では、Ti 原料として、Ti (t-BuO)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub> あるいはこの、Ti (t-BuO)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub> に、他の Ti の β-ジケトンを加えた混合 Ti 固体原料を使用することにより、たとえば、4 Gビットクラスで必要となるアスペクト比 (D/W が 3 以上、これについては後述する) において、カバレッジが約 80% 程度のコンフォーマルカバレッジ形状が与えられる。また、BST 薄膜上に上電極 (セルプレート) も容易に形成でき、4 Gビットクラスの仕様を満足するものが得られる。以下、図を用いて具体的に説明する。

#### 【0045】実施の形態 1

図 1 は、実施の形態 1 に係る高誘電率薄膜の形成方法により形成した半導体装置の断面図である。従来の TiO (DPM)<sub>2</sub> を用いた場合に比べ、分子の基板への付着確率が小さくなり、良好なカバレッジが得られる。Ti (t-BuO)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub> を用いて、CVD 法により BST 薄膜 5 を形成している。この高誘電率薄膜は、4 Gビットスケールの DRAM のセル構造上に形成されるものである。

【0046】図 1 を参照して、シリコン基板 2 中に、ポリ Si プラグ 4 が形成されている。ポリ Si プラグ 4 に、バリアメタル 3 を介在させて Ru ストレージノード 1 が接続されている。Ru ストレージノード 1 を被覆するように、Ti (t-BuO)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub> を用いて形成された高誘電率 BST 薄膜 5 が形成されている。

【0047】Ru ストレージノード 1 の上表面に形成された BST 薄膜 5 の厚み 6 は d<sub>max</sub> で表わされる。Ru ストレージノード 1 の側壁面に形成された BST 薄膜 5 の厚み 7 は d<sub>min</sub> で表わされる。隣り合う Ru ストレージノード間の距離 8 は W (〜 0.13 μm 以下) で表わされる。Ru ストレージノード 1 の高さ 9 は D (〜 0.36 μm 以下) で表わされる。固体 Ti (t-BuO)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub> は、Ti イオンのまわりが 4 つの大きな有機のリガンドで囲まれてなるものである。したがって、成膜プリカーサの付着確率が小さいと考えられる。

その結果、実際、アスペクト比 $D/W$  (3以上)において、カバレッジが80%以上程度のコンフォーマルなカバレッジ形状を有する高誘電率BST薄膜の成膜が可能となる。これによって、4ギビットクラスの仕様を満足できる。BST薄膜5の上に上電極を形成するとキャパシタが完成する。

#### 【0048】実施の形態2

本実施の形態では、Ti原料として、Ti(*t*-BuO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>に、他の、Tiのβ-ジケトン錯体、たとえばTi(*t*-BuO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>から形成される誘導体Ti(OH)(*t*-BuO)(DPM)<sub>2</sub>を加えた混合物を用いた。

【0049】図2は、Ti(*t*-BuO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>へ添加するTi(OH)(*t*-BuO)(DPM)<sub>2</sub>の混合割合と成膜速度との関係を示す図である。図2を参照して、Ti(OH)(*t*-BuO)(DPM)<sub>2</sub>を加える割合を増加させれば、成膜速度が上昇する。また、使用する原料量を減少させ、コスト削減を期待できる。

【0050】また、Ti(*t*-BuO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>に混合する、Tiの、他の、β-ジケトン錯体として、T

iO(DPM)<sub>2</sub>あるいはTi(O-iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>を用いても、同様な効果を奏する。

#### 【0051】実施の形態3

本実施の形態では、溶液原料に、酸化防止剤を添加し、高誘電率BST薄膜を成膜する。図3は、処理枚数と成膜速度との関係を示す図である。図3中、直線10は、酸化防止剤を添加した溶液原料を用いた場合の高誘電率薄膜の成膜速度の経時変化を示す。曲線11は、酸化防止剤を添加しない溶液原料を用いた場合の、高誘電率薄膜の成膜速度の経時変化を示す。ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、フェノール等の酸化防止剤を溶液原料へ添加した場合、溶媒テトラヒドロフラン(THF)の酸化が抑制される。酸化防止剤の添加量は、10ppm以上で効果があり、100ppm以上で、効果がさらに顕著となる。その結果、Ba, Sr, Ti固体原料の劣化も抑制される。

【0052】表1に堆積条件を示す。

#### 【0053】

【表1】

表1 典型的な堆積条件

Ba, Sr, Ti	Ba(DPM) <sub>2</sub> /THF	(0.1mol/L) 0.04cm <sup>3</sup> /min
	Sr(DPM) <sub>2</sub> /THF	(0.1mol/L) 0.03cm <sup>3</sup> /min
	Ti( <i>t</i> -BuO) <sub>2</sub> (DPM) <sub>2</sub> /THF	(0.1mol/L) 0.5cm <sup>3</sup> /min
	キャリアN <sub>2</sub> 流量	200sccm
酸化剤	O <sub>2</sub> 流量	1slm
反応器	基板温度	420°C
	圧力	1.5Torr
基板	ライン&スペース構造を有するRu/Si (7スペース比 D/W≥3)	

【0054】酸化防止剤を添加して、表1に示す条件で、BST薄膜を成膜した。膜厚30nmのBST薄膜を連続的に300枚成膜を行なっても、安定に、同じ成膜速度で、成膜が可能であった。一方、酸化防止剤を添加しない溶液原料を用いた場合、THFが酸化され、その結果、Ba, Sr, Ti固体原料も劣化した。表1の条件で、膜厚30nmのBST薄膜を連続的に300枚程度形成すると、気化器内や気化器から反応室までの配管中に、残渣が加速度的に発生し、成膜速度は徐々に減衰する。よって、溶液原料にBHT、フェノール等の酸化防止剤を添加すれば、THFの酸化が抑制され、高誘電率薄膜の成膜の格段の長期安定化が図れることがわかった。

#### 【0055】実施の形態4

本実施の形態では、溶液原料に含有される水分量を抑制して、高誘電率薄膜を形成した。

【0056】図4は、処理枚数と気化器圧力との関係を

示す図である。図4中、直線12は、含有水分量を40ppm以下にした溶液原料を用いた場合の気化器圧力の経時変化を示し、曲線13は、含水水分量を減らさなかった溶液原料(100ppm以上の水分を含むもの)を用いた場合における、処理枚数と気化器圧力との関係を示す図である。含水水分量を40ppm以下に抑制した溶液原料を用いて、表1に示す条件で、膜厚30nmのBST薄膜を連続的に300枚成膜を行なった場合、気化器内圧力変化は、約10Torrで安定している。一方、含水水分量を抑制しない(水分100ppm以上を含むもの)場合、表1の条件で、膜厚30nmのBST薄膜を連続的に100枚程度成膜を行なえば、気化器内圧力は徐々に増加する。これは、含有水分が、Ba, Sr, Ti固体原料を劣化させ、十分に良好な気化が行われずに、ひいては、気化器から反応室までの配管、特に、反応室側エアバルブ25(図5を参照)を閉塞してしまうためと考えられる。水分量が40~100ppm

の場合、気化器圧力が上昇することもある。再現よく気化器圧力を安定化するためには、含有水分量を 40 ppm 以下に抑制することが好ましい。水分量 40 ppm 以下の溶液原料を用いた場合の BST 薄膜の成膜速度は、Ba, Sr, Ti 固体原料が劣化していないので、図 3 に示した酸化防止剤を添加した場合と同様な傾向を示す。また、含有水分量を抑制しない場合の成膜速度は、酸化防止剤を添加しない場合と同様な傾向を示す。よって、40 ppm 以下に含有水分量を抑制した溶液原料を用いることは、気化器圧力を長期安定化させる。ひいては、高誘電率薄膜の成膜の格段の長期安定化が図れる。

【0057】今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0058】

【発明の効果】請求項 1 に係る高誘電率薄膜の形成方法によれば、Ti (t-BuO)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub> を含む Ti 原料を用いるので、従来の TiO<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub> を用いた場合に比べ、分子の基板への付着確率が小さくなり、ひいては良好なカバレッジが得られる。

【0059】請求項 2 に係る高誘電率薄膜の形成方法によれば、他の、Ti の β-ジケトン錯体を混合するので、成膜速度を上昇させ、かつ使用する原料量を減少させ、ひいてはコスト削減を図ることができる。

【0060】請求項 3 に係る高誘電率薄膜の形成方法によれば、Ti (OH) (t-BuO) (DPM)<sub>2</sub> を混合するので、これの割合を増加させれば、成膜速度の上昇を期待でき、かつ使用する原料量を減少させることができる。

【0061】請求項 4 に係る高誘電率薄膜の形成方法によれば、オキシビス(ジピバロイルメタネート)チタニウムを混合するので、成膜速度の上昇を期待でき、使用する原料量を減少させることができる。

【0062】請求項 5 に係る高誘電率薄膜の形成方法によれば、ビス(イソプロポキシ)ビス(ジピバロイルメタネート)チタニウムの加える割合を増加させれば、成膜速度の上昇を期待でき、また、使用する原料量を減少させることができる。

【0063】請求項 6 に係る高誘電率薄膜の形成方法によれば、酸化防止剤を溶液原料に添加するので、溶媒 THF の酸化が抑制され、ひいては、高誘電率薄膜の成膜の格段の長期安定化が図れる。

【0064】請求項 7 に係る高誘電率薄膜の形成方法によれば、ブチルヒドロキシトルエンを酸化防止剤として用いるので、溶媒 THF の酸化が抑制される。

【0065】請求項 8 に係る高誘電率薄膜の形成方法によれば、酸化防止剤としてフェノールを用いるので、溶

媒 THF の酸化が抑制される。

【0066】請求項 9 に係る高誘電率薄膜の形成方法によれば、含有水分量を抑制した原料溶液を用いることにより、気化器圧力を長期安定化させ、ひいては、高誘電率薄膜の成膜の格段の長期安定化が図れる。

【0067】請求項 10 に係る高誘電率薄膜の形成方法によれば、含有水分量を 100 ppm 以下にした溶液原料を用いるので、気化器圧力が長期安定化し、高誘電率薄膜の成膜の各段の長期安定化が図られる。

【0068】請求項 11 に係る半導体装置の製造方法においては、Ti (t-BuO)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub> を用いるので、基板への付着確率が小さく、良好なカバレッジを有する高誘電率薄膜を備えた半導体装置が得られる。

【0069】請求項 12 に係る半導体装置の製造方法によれば、他の、Ti の β-ジケトン錯体の混合割合を増加させることにより、成膜速度の上昇を図り、使用する原料量の減少を図ることができる。

【0070】請求項 13 に係る半導体装置の製造方法においては、Ti (OH) (t-BuO) (DPM)<sub>2</sub> を混合することにより、成膜速度の上昇を図り、使用する原料量を減少させ、ひいてはコスト削減を期待できる。

【0071】請求項 14 に係る半導体装置の製造方法においては、オキシビス(ジピバロイルメタネート)チタニウムを用いるので、成膜速度の上昇を期待でき、かつ使用する原料量を減少させ、ひいてはコスト削減を期待できる。

【0072】請求項 15 に係る半導体装置の製造方法においては、ビス(イソプロポキシ)ビス(ジピバロイルメタネート)チタニウムを用いるので、成膜速度の上昇を期待でき、使用する原料量を減少させ、ひいてはコスト削減を期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施の形態 1 に係る高誘電率薄膜の形成方法により形成した、高誘電率薄膜を含む半導体装置の断面図である。

【図 2】 Ti (OH) (t-BuO) (DPM)<sub>2</sub> の混合割合と、成膜速度との関係を示す図である。

【図 3】 処理枚数と成膜速度との関係を示す図である。

【図 4】 処理枚数と気化器圧力との関係を示す図である。

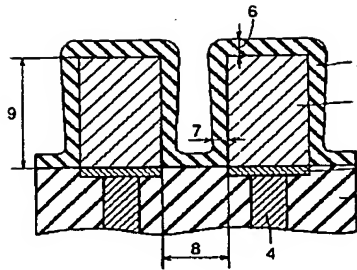
【図 5】 従来の高誘電率薄膜形成用 CVD 装置の概略図である。

【図 6】 従来の CVD 反応により形成した、高誘電率薄膜を有する半導体装置の断面図である。

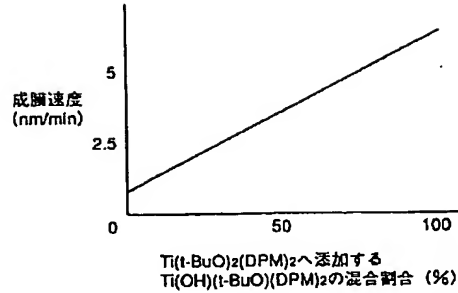
【符号の説明】

14 Ba (DPM)<sub>2</sub>/THF、15 Sr (DPM)<sub>2</sub>/THF、16 Ti (t-BuO)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub>/THF、23 気化器、29 基板、32 反応室。

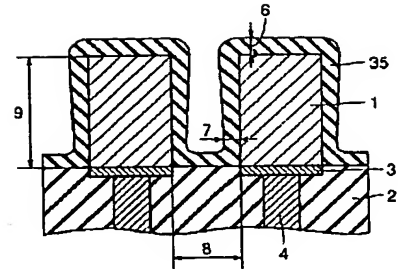
【図1】



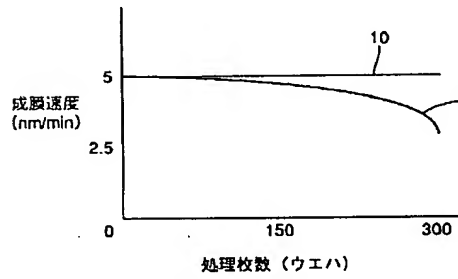
【図2】



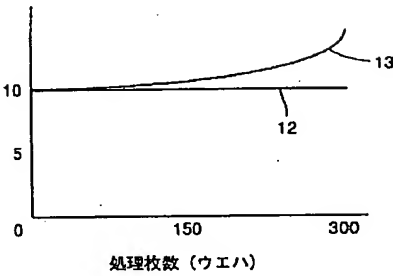
【図6】



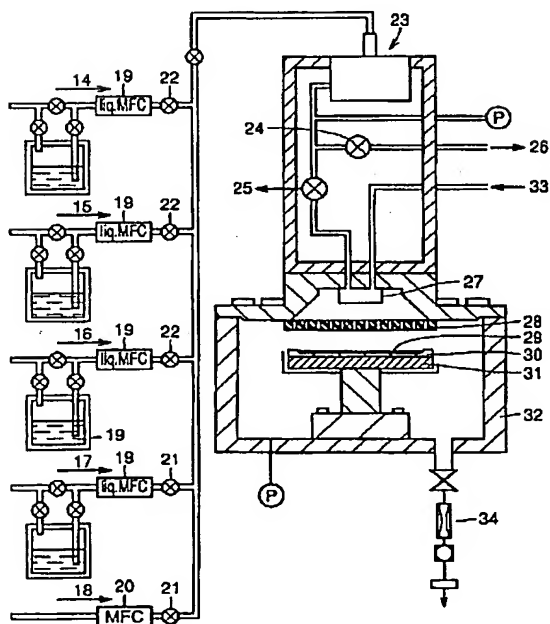
【図3】



【図4】



【図5】



- |   |          |
|---|----------|
| 14 : Ba(DPM) <sub>2</sub> /THF                      | 23 : 酸化器 |
| 15 : Sr(DPM) <sub>2</sub> /THF                      | 29 : 基板  |
| 16 : Ti(t-BuO) <sub>2</sub> (DPM) <sub>2</sub> /THF | 32 : 反応室 |

## フロントページの続き

(72) 発明者 堀川 剛  
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三  
菱電機株式会社内  
(72) 発明者 多留谷 政良  
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三  
菱電機株式会社内  
(72) 発明者 佐藤 剛彦  
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三  
菱電機株式会社内

(72) 発明者 松野 繁  
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三  
菱電機株式会社内  
Fターム(参考) 4K030 AA11 BA01 BA18 BA42 BA46  
CA04  
5F045 AB31 AC07 AC11 AD08 AE21  
AE23 AF03 BB08 BB09 BB19  
DC63 DP03 EB02 EE03 EE04  
EE05 EF05  
5F058 BA09 BA11 BA20 BC20 BF02  
BF04 BF27 BF29 BJ01  
5F083 AD42 JA14 JA39 MA06 MA17  
PR21